

④日本国特許庁 (JP)
④公表特許公報 (A)

④特許出願公表

平5-505845

④公表 平成5年(1993)8月26日

④Int.Cl. C 08 D 5/00 123/28 183/08	識別記号 PPF PFA PMU	府内整理番号 6904-4J 7107-4J 8319-4J	審査請求 未請求 予備審査請求 有	部門(区分) 3 (3)
---	---------------------------	---	----------------------------	-----------------

(全8頁)

④発明の名称 コーティング組成物

④特 願 平3-506950
④出 願 平3(1991)3月26日

④翻訳文提出日 平4(1992)9月25日
④国際出願 PCT/GB91/00454
④国際公開番号 WO91/14747
④国際公開日 平3(1991)10月3日

優先権主張 ④1990年3月27日 ④イギリス(GB) ④9006840.4

④発明者 ブルツクス, ロドニー ラルフ イギリス国, タイン アンド ウエア エヌイー16 5ワイユー,
ゲイトシエード, ウィックハム, フエルサイド パーク, オークハ
ム アベニュー 3

④出願人 コートールズ コーティングス イギリス国, ロンドン ダブリュ1エー 2ビービー, ジョージ
(ホールディングス) リミ ストリート 50
テイド

④代理人 弁理士 青木 朗 外3名
④指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), B R, C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S
(広域特許), F I, F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広
域特許), N L(広域特許), N O, S E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1. 密度加硫性シリコーンゴムコーティングの接着を促進するための基材へ使用するプライマー組成物であって、

(A)(1)下式



(上式中、基Rは同一でも相異なっていてもよく、1~12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、R¹は2~4個の炭素原子を有するアルキレン基又は3~8個の炭素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、R²は水素又は1級アミン基を末端に有する2~4個の炭素原子のアルキレン基であり、そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

(II)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4~12個の炭素原子を有するエポキシド環換一価炭化水素基であり、基Bは同一でも相異なっていてもよく、1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてaは0もしくは1である)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、aは2~60である)

のα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料、

(B) 塩素化ポリオレフィン、及び

(C) 密度加硫性シリコーンゴム

を含むプライマー組成物。

2. 密度加硫性シリコーンゴムと共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

3. 密度加硫性シリコーンゴムと共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

4. 密度加硫性シリコーンゴムと共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

5. 密度加硫性シリコーンゴムと共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

6. 硅素結合加水分解性基を有するポリジオルガノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

7. 塩素化ポリオレフィン(B)が17~40重量%の塩素含量を有することを特徴とする、請求項1~6のいずれか記載のプライマー組成物。

8. 塩素化ポリオレフィン(B)を基準として1~100重量%の量の他の塩素化炭化水素樹脂を含むことを特徴とする、請求項1~7のいずれか記載のプライマー組成物。

9. アミノシラン材料(A)が組成物中に存在する塩素化ポリオレフィン(B)及び他の塩素化炭化水素樹脂を基準として1~20重

特表平5-505845 (2)

量%で用いられることを特徴とする、請求項1～8のいずれか記載のプライマー組成物。

10. 組成物中に存在する塩素化ポリオレフィン (B) 及び他の塩素化炭化水素樹脂に対する塗膜硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) の重量比が1:1～50:1であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか記載のプライマー組成物。

11. 色料が組成物中に分散されていることを特徴とする、請求項1～10のいずれか記載のプライマー組成物。

12. (A)(I)下式



(上式中、基R₁は同一でも相異なっていてもよく、1～12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、R¹は2～4個の炭素原子を有するアルキレン基又は2～8個の炭素原子を有する二価環状族エーテル基であり、R²は水素又は1級アミン基を末端に有する2～4個の炭素原子のアルキレン基であり、そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

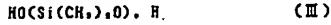
(II) 式 (I) の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4～12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭化水素基であり、基Bは同一でも相異なっていてもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてyは0もしくは1である)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III) 式 (I) の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2～60である)

の、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料、及び

(B) 塩素化ポリオレフィン、も

(C) 塗膜硬化性ポリジオルガノシロキサン

と混合する、プライマー組成物の製造法。

13. 非反応性ポリジオルガノシロキサンオイルに顔料を分散させ、そしてアミノシラン材料 (A)、塩素化ポリオレフィン (B) 及び塗膜硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) を混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、ポリジオルガノシロキサンオイルに顔料を分散させる前記工程を顔料がアミノシラン材料 (A) 又は塗膜硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) と接触する前に行なうことを特徴とする、請求項12記載の方法。

14. 液体ヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサンに顔料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料 (A)、塩素化ポリオレフィン (B) 及び塗膜硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリジオルガノシロキサンに顔料を分散させる前記工程を顔料がアミノシラン材料 (A) 又は塗膜硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) の一部を形成する硅素結合加水分解性基を含む材料もしくは硬化剤と接触する前に行なうことを特徴とする、請求項12記載の方法。

15. 液体ヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサンに顔料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料 (A)、塩素化ポリオレフィン (B) 及び液体ヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサンと共に塗膜硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) を形成する硬化剤と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリジオルガノシロキサンに顔料を分散させる前記工程を顔料がアミノシラン材料 (A) 又は前記硬化剤と接触する前に行なうことを特

明細書

コーティング組成物

発明の分野

本発明は、塗膜加硫性シリコーンゴムにより基材をコートする方法であって、基材を請求項1～11のいずれか記載のプライマー組成物でコートし、前記プライマー組成物上に塗膜加硫性シリコーンゴム組成物を塗布することを特徴とする方法。

16. プライマー組成物が請求項2～4のいずれかに記載のものであり、塗膜加硫性シリコーンゴム組成物がプライマー組成物に用いたものと同じタイプの硬化剤と共に用いられる、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項16記載の方法。

17. プライマー組成物が請求項5又は6に記載のものであり、塗膜加硫性シリコーンゴム組成物が塗膜硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) におけるものと同じタイプの硅素結合加水分解性基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項16記載の方法。

18. プライマー組成物が請求項5又は6に記載のものであり、塗膜加硫性シリコーンゴム組成物が塗膜硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) におけるものと同じタイプの硅素結合加水分解性基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項16記載の方法。

シリコーンゴム防汚コーティングは、例えばGB-A-1307001、GB-A-1470465、GB-A-1581727、GB-A-2141436、EP-A-16185及びUS-A-3702778に記載されている。RTVシリコーンゴムコーティングは、例えば船の上部構造及び上甲板上の水の付着を防ぐコーティングとしても提案された。

そのようなRTVシリコーンゴムコーティングの使用における問題は、それを基材によく付着させることが困難であることがある。この問題は、布製裏地のクラッドとしてRTVシリコーンゴムを塗布することを提案しているEP-A-16185に記載されている。

塗膜加硫性シリコーンゴム防汚に対し種々のプライマー組成物が提案された。US-A-3702778は架橋性シリコーンペーストを提案している。EP-A-89068は不飽和炭化水素基を含むシランとエポキシシランの混合物を提案している。JP-A-53-137231、JP-A-53-137233及びJP-A-53-137234は、ポリウレタン、天然ゴム、クロロブレンもしくはネオブレンゴム又はブチラル/シリコーンゴムのようなエラス

トマー材料を組合しており、EP-A-323806 及びEP-A-329375 はアミノシランを含むシリコーン樹脂を組合している。

US-A-4070421は、ポリオレフィン表面上のコーティングの粒度を改良するためのプライマーとして塗装化ポリエチレンの使用を記載している。

発明の総説

RTVシリコーンゴムコーティングの粒度を改良するため基材に用いる本発明に係るプライマー組成物は、

(A)(I)下式



(上式中、 R^1 は同一でも相違なっていてもよく、1~12個の炭素原子を有し、所定によりエーテル結合を含む一酰化水素基であり、 R^2 は2~4個の炭素原子を有するアルキレン基又は3~8個の炭素原子を有する二酰化基エーテル基であり、 R^3 は水素又は1級アミン基を有する2~4個の炭素原子のアルキレン基であり、そして α は2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

(B)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、 A は4~12個の炭素原子を有するエポキシド基換一酰化水素基であり、 B は同一でも相違なっていてもよく、1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして α は0もしくは1である)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(C)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



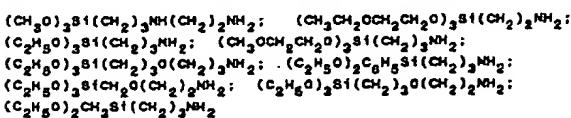
(上式中、 α は2~60である)

の α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料。

(B)塗装化ポリオレフィン、及び
(C)直鎖化性ポリジオルガノシロキサンを含む。

詳細な説明

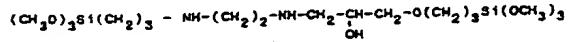
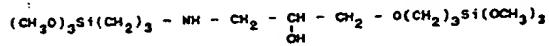
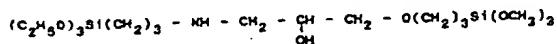
式(I)の1級アミン官能性シランにおいて、 R^1 は好ましくはアルキル、例えばメチル、エチル、ヘキシルもしくはオクチル、アリール、例えばフェニル又はアルアルキル、又はベンジルである。アルキレン基 R^2 は好ましくは $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ もしくはメチル基換トリメチレンであるか又は $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ もしくは $-CH_2-O-(CH_2)_2-$ である。 R^3 は好ましくは水素又は $-CH_2CH_2NH_2$ である。最も近いヘテロ原子から少なくとも2個の炭素原子により R 及び R^3 においてエーテル口換原子を分離することが好ましい。式(I)の1級アミン官能性シランの例は



である。所定により、2種以上の1級アミン官能性シラン(I)の混合物を用いてもよい。

1級アミン官能性シラン(I)は好ましくはそれ自体プライマー組成物に用いられる。しかし、全てまたは一部を1級アミン官能性シラン(I)とエポキシ官能性シラン(II)の反応生成物にかえててもよい。エポキシ官能性シラン(II)の基 A は好ましくはグリシドオキシ基換アルキル基、例えば3-グリシドオキシプロピルである。

エポキシ官能性シラン(II)は例えば3-0グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドオキシプロピルジエトキシメトキシシラン、2-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルドリメトキシシラン又は2-(3,4-エポキシ-4-メチルシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである。好ましい1級アミン官能性シラン(I)とエポキシ官能性シラン(II)の反応生成物は



である。

アミノシラン(I)及びエポキシシラン(II)は、20~80°Cにおいて、好ましくは(II)のエポキシド基あたり0.4~1.2個のアミノシラン(I)の1級アミン基を用いて反応される。

また、1級アミン官能性シラン(I)の全て又は一部を1級アミン官能性シラン(I)と α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン(III)の反応生成物にかえててもよい。(I)及び(III)は(III)のシラノール基あたり0.4~1.2個のアミノシラン(I)のアルコキシ基を用いて反応される。

塗装化ポリオレフィン(B)は好ましくは5,000~50,000の分子量及び15~75%、最も好ましくは17~40%の塗装合量を有する。塗装化ポリオレフィンは市販入手可観である。これはペルオキシド基の存在下でポリオレフィンを塗装で処理することにより製造され

る。塗装化反応は好ましくはポリオレフィン出発材料用の温度で行われる。ポリオレフィンは好ましくはポリエチレン又はポリプロピレンのようなポリ(α -オレフィン)である。ポリオレフィンは最もしくは低密度、非品質もしくは低品質であってよい。これは2種以上のオレフィン、好ましくは α -オレフィンのコポリマーであってよい。好適な塗装化ポリオレフィンは、例えばUS-A-3561965及びUS-A-4070421に記載されている。

塗装化ポリオレフィン(B)は他の塗装化炭化水素樹脂、例えば塗装化ポリテルベン樹脂又は塗装化ポリステレンと共に用いてよい。ポリステレンは好ましくは低分子量(5,000分子)である。そのような塗装化炭化水素樹脂は好ましくは塗装化ポリオレフィンと同様の塗装化基を有する。塗装化炭化水素樹脂は例えば塗装化ポリオレフィン(B)を基準として1~100重量%の量で用いられる。

アミノシラン材料(A)は塗装塗装化材料(塗装化ポリオレフィン(B)プラス他の塗装化炭化水素樹脂)を基準として0.1~50重量%、最も好ましくは1~20重量%で用いられる。

直鎖化性ポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは25°Cにおいて700~1,000,000Paの粘度を有するポリジオルガノシロキサンである。これは好ましくは直鎖結合ヒドロキシル基、又は直鎖結合ヒドロキシル基を有するポリジオルガノシロキサンを含む。より好ましくは、これは式 R^1SiO- (式中、 R^1 は同一でも相違なっていてもよく、1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を有す)のジオルガノシロキシユニットを繰り返すことにより形成される。 R^1 の少なくとも50%がメチル基であることが好ましい。ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンは、式 R^1SiO- のモノオルガノシロキシ基及び又は式 $SiO-$ のシロキシ基を

特表平5-505845 (4)

ジオルガノシロキシ基 R^4SiO の数に対し2%の最大比で含んでよい。ジ及びモノオルガノシロキシユニット内の R^4 で表される炭化水素基は好適には、アルキル基、例えばメチル、エチル、カーボロビル、イソプロビル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシルもしくはn-オクチル、4~8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシルもしくはメチルシクロヘキシル、2~4個の炭素原子を有するアルケニル基、例えばビニル、アリルもしくはブテン-2-イル、及び8~8個の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル、トリルもしくはキシリルより選ばれる。

R^4SiO で表される基の好ましい例として、以下の式が示される。



好適な α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの1つの例は、商標48V 3500としてRhône Poulençより販売されているものである。

α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、例えばFR-A-134005、FR-A-1198749及びFR-A-1226745に記載された公知の方法により容易に製造される。ポリジオルガノシロキサンは好ましくは、例えばUS-A-4356116に記載の脱酰法により、使用前に揮発性副生成物より分離される。

好ましい α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、式 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ の連続基からなり、又は例えば $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ ユニットの形状でフェニル基として基 R^4 を10モル%以下、例えば2~10モル%含む。

α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、通常硬化剤、例えば分子あたり少なくとも2個の硅素結合加水分解性基を含む化

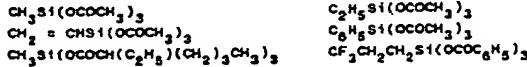


アシルオキシ硬化剤は、例えば下式



(上式中、 R^4 は上記基 R^4 と同じ規定であり、 R' は、例えば8個以下の炭素原子を有し、脂肪族不飽和を含まない一価炭化水素基であり、そして a は0又は1である)

を有する。基 R^4 は例えばメチル、エチル、n-ブチル、カーボチルもしくはn-ヘキシルのようなアルキル、シクロペンチルもしくはシクロヘキシルのようなシクロアルキル、又はフェニル、トリルもしくはキシリルのようなアリールである。アシルオキシシラン硬化剤の例は



である。

アシルオキシシラン硬化剤は、例えば α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを基準として2~20重量%で用いられる。

アルコキシシラン硬化剤は、例えばテトラエチルオルトリシリケートのようなテトラアルキルオルトリシリケート(テトラアルコキシシラン)、又はメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランもしくはメチルトリエトキシシランのようなアルキルトリアルコキシシランである。テトラエチルオルトリシリケートのようなアルコキシシラン硬化剤は水硬化性ポリジオルガノシロキサンへの使用特に好ましい。

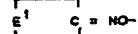
海表面をコーティングする際は通常大気水分が存在するため、直感硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)は水硬化性であってよい。

合物と共に用いられる。好適な硬化剤の例は、ケトイミノオキシラン、アシルオキシシラン及びアルコキシシラン、テトラアルキルチタネート及びアルミニウムアルコラートである。

ケトイミノオキシラン硬化剤は好ましくは分子あたり少なくとも2個の硅素結合加水分解性ケトイミノキシ基を含む。そのような硬化剤は好ましくは α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの100部あたり1~18重量部で用いられる。ケトイミノオキシラン硬化剤は下式



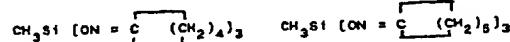
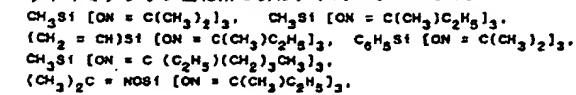
(上式中、 Y^1 は1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、ハロゲンもしくはシアノで置換していてもよく、 Z^1 は下式



の加水分解性基を表し、ここで基 Z^1 は同一でも相異なっていてもよく、 $C_1 \sim C_n$ 炭化水素基を表し、 E^1 は $C_1 \sim C_n$ アルキレン基を表し、基 Z^1 は同一でも相異なっていてもよく、そして β は0又は1を表す)を有する。

基 Y^1 の例はジオルガノシロキシユニットの基 R^4 の例として示したものである。

ケトイミノシラン硬化剤の例は、下式のものである。



水硬化性ポリジオルガノシロキサンは、例えば加水分解性末端基を有する。硅素結合加水分解性基を含むポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは、 α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンを分子あたり少なくとも2個の硅素結合加水分解性基を含む化合物と化合することにより形成される。このタイプの好適な化合物の例は、硬化剤として上記したケトイミノオキシラン及びアシルオキシシラン、例えばメチルトリニアセトキシシランであり、これは硅素結合加水分解性ケトイミノキシもしくはアシルオキシ基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを形成する。 α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンの硅素結合ヒドロキシ基と前記化合物の硅素結合加水分解性基の間の反応は通常、ポリジオルガノシロキサン(C)が硅素結合ヒドロキシ基を少なくとも一部末端に有するようにこれらの材料を混合し行われる。

硅素結合加水分解性基を末端に有する他のポリジオルガノシロキサン(C)はアミン末端ポリジオルガノシロキサン、例えば下式



(上式中、 R^4 は前記規定と同じであり、 n はポリジオルガノシロキサンが25°Cにおいて700~1,000,000mPasの粘度を有するような整数であり、 R^7 及び R^8 は各々水素又は1~10個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表す)

の α 、 ω -ジアミノポリジオルガノシロキサンである。最も好ましくは、 R^7 は水素を表し、 R^8 は2~8個の炭素原子を有するアルキル基、例えばエチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチルもし

特表平5-505845 (5)

くはsec-ブチル(ブチ-2-イル)を有す。アミン系のポリジオルガノシロキサンの例は同品Siligan 500及びSiligan 501Jとして販売されている。

直呂硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは塩基化材料(塩基化ポリオレフィン(B)プラス他の塩基化硬化水添材等)の直呂部あたり0.1~100直呂部、より好ましくは1~50直呂部で用いられる。

プライマー組成物はポリジオルガノシロキサンの直呂硬化用の歯を含んでいてよい。歯の例はカルボン酸の直呂及び有機金属塩である。直呂塩は亜、亜、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、亜鉛もしくはマンガンの歯、例えばオクタニンロウ歯であってよい。好ましい直呂はジブチルジラウレートもしくはジブチルアセテートのようなジオルガノ直呂カルボキシレートである。US-A-4525565に記載されているように、少なくとも1つの-Ti-O-Si-もしくは-Ti-O-C-結合を含む有機チタン酸母体、例えばアルカノールアミンテタノート、及び有機グリコニウム酸母体を歯として用いてよい。

プライマー組成物は好ましくは有機基を含み、これは例えばn-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、メチルキシレン、クメン、テトラヒドロナフタレン、ペルクロロエチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンもしくはオルトジクロロベンゼンのような所産によりハロゲン化された直呂、直呂式直呂もしくは芳香族硬化水添、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、シクロヘキサンもしくはイソホロモンのような直呂防歯もしくは直呂式直呂ケトン、エチレンクリコールもしくはブリレングリコールのジアルキルエーテルのようなエーテル、又はエ

テルアセテート、ブチルアセテートもしくはエトキシエチルアセテートのようなエステルである。基活性剤は好ましくは存在する他の塩基化硬化水添材を含む塩基化ポリオレフィン(C)用の活性剤である。塩基化ポリオレフィンプラス他の塩基化硬化水添材に対する活性剤の直呂比は、好ましくは1:3~20:1、より好ましくは2:3~10:1である。塩基化性ポリジオルガノシロキサンに対する活性剤の直呂比は直呂1:50~20:1、好ましくは1:10~3:1である。

プライマー組成物はアミノシラン材料(A)及び塩基化ポリオレフィン(B)を直呂硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)と混合することにより形成される。塩基化ポリオレフィン(B)及び存在する他の塩基化硬化水添材は好ましくはアミノシラン材料(A)及びポリジオルガノシロキサン(C)と混合する前に有機活性剤で溶解される。

プライマー組成物は、直呂、直呂充填剤、チキソトローブ剤、安定剤、昇温活性剤、抗酸化剤及び可塑剤より構成される場合充填剤を含む直呂中に存在する水分を防ぐため注目する必要がある。最も簡単な方法は、用いられる直呂が完全に乾燥していることを確認することである。又は、直呂を、直呂中に存在する水分と直呂硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)との反応を抑制する活性剤、好ましくはポリジオルガノシロキサンに活性剤してよい。直呂は、例えば直呂が直呂硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)(活性剤を含む)と接触する前にそして好ましくは直呂がアミノシラン材料(A)と接触する前にメチルを直呂に有するポリジメチルシロキサン

ンオイルのような非反応性ポリジオルガノシロキサンオイルに分散させてよい。他の方法において、直呂がアミノシラン材料(A)又は直呂硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)の一端を構成する活性剤もしくは塩基結合加水分解性基を含む材料と接触する前に液体のヒドロキシを直呂に有するポリジオルガノシロキサンに直呂を分散させてよい。この他の方法を用いる場合、分散直呂として用いられる液体のヒドロキシを直呂に有するポリジオルガノシロキサンは直呂直呂硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)と同時に硬化する。これを熱に加えられる硬化剤と共に直呂硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)として用いてよい。しかし、直呂直呂用の分散直呂として用いられる液体のヒドロキシを直呂に有するポリジオルガノシロキサンはポリジオルガノシロキサン(C)の一端のみを形成することが好ましく、例えば熱に加えられる加水分解性基を直呂に有する水溶性ポリジオルガノシロキサン(C)と共に用いてよい。

プライマー組成物は、直呂直呂直呂、例えばキオブレンゴム、直呂化ゴム、ブロックコポリマーゴム、例えばポリスチレン/ポリブタジエンもしくはポリスチレン/ポリ(エチレン-ブタジエン)ゴム、ポリウレタン(エラストマー及び直呂可逆性直呂の直呂を含む)、エポキシコーティング、ビニル直呂、又は直呂化ビニルポリマーもしくはアルキド直呂への直呂の促進に特に有効である。これらの直呂は例えばキオブレン及び同様のゴムの場合クラッドの形状であり、又は予め直呂したコーティング、又はシリコーンゴム防歯ペイントにより包まれる直呂止めコーティング、又はオーバーコートされる古い防歯コーティングであってよい。このプライマー組成物はまた、アルミニウムもしくはステールのような直呂直呂への直呂も促進する。

プライマー組成物は公知のコーティング法により基材に塗布してよい。通常、スプレー、ブラシ又はローラーにより塗布される。

プライマー組成物上に塗布されるRTVシリコーンゴム防歬コーティングは、例えば上記のようなく、ルージヒドロキシポリジオルガノシロキサンをベースとするものであってよく、上記のものより、包まれる活性剤及び所産により上記のものより包まれる活性剤と共に用いてよい。また、RTVシリコーンゴム上記のような塩基結合加水分解性基、又はシリコーン結合ケトイミノキシもしくはアシルオキシ基を直呂に有するポリジオルガノシロキサンであってよい。プライマー組成物中の直呂直呂ジオルガノポリシロキサン(C)中の活性剤もしくは塩基結合加水分解性基及びRTVシリコーンゴムコーティング中の活性剤もしくは塩基結合加水分解性基が同じであることが好ましい。RTVシリコーンゴムコーティングは好ましくは、例えば式Q, Si-O-(SiQ, -O)-SiQ, (式中、各直呂Qは1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を有し、Qはシリコーンオイルが20~5000Pasの粘度を有する直呂である)の非反応性シリコーンオイルを含む。直呂Qの少なくとも10%は通常メチル基であり、直呂Qの少なくとも2%は好ましくはフェニル基である。最も好ましくは、-SiQ, -O-ユニットの少なくとも25%はメチルフェニルシリコーンユニットである。最も好ましくは、非反応性シリコーンオイルはメチル直呂ポリ(メチルフェニルシリコーン)である。オイルは好ましくは20~10000Pasの粘度を有し、RTVシリコーンゴムを直呂として好ましくは1~50直呂%、最も好ましくは2~20直呂%で用いられる。好ましい非反応性シリコーンオイルの例は、同品Rhodorsil Hull 550として販売されているものである。この非反応性シリコーンオイルは水中の汚染に対する組成物の耐性を改良する。

非反応性シリコーンオイルに加え、又はこれに加えて、RTVシ

リコーンゴム組成物は非反応性液体有口炭化水素、例えばホワイトオイル、低分子量ポリブテンもしくは石油又は液体パラフィン/石油混合物のような油性は油を含んでよい。そのような非反応性液体有口炭化水素は好ましくはプライマー組成物に存在しない。

プライマー組成物は必須の成分 (A)、(B) 及び (C) のいずれかが存在しないで形成されるよりも大きな粒度に芯材への RTV シリコーンゴムの粒度を改良する。アミノシラン材料 (A) 及び炭化ポリオレフィン (B) は RTV シリコーンゴムへの及び有口炭化水素へのプライマーの効力な粒度を確保する。しかし、アミノシラン材料 (A)、炭化ポリオレフィン (B) 及び芯材を含む組成物を多くの有口炭化水素に分布した場合に芯材により既早く吸収され、すぐに分布しない限り、その粒度が大きな RTV シリコーンゴムコーティングの粒度が悪くなることを見出した。直口炭化ポリオルガノシロキサン (C) はプライマー組成物が芯材に吸収される傾向を抑え、より長い期間、例えば以降4以上、RTV シリコーンゴム組成物が良好な粒度を形成されることを可能にする。

本発明によるプライマー組成物は、炭化ポリオレフィンを含まない組成物よりも、多くの芯材、例えばネオブレン、クロロブレンもしくは炭化水素ゴムへの効力な粒度を有する。直口炭化ポリオルガノシロキサンとアミノシラン材料の適切な組合せが良好な粒度を与えるエボキシ樹脂のようなものを含むすべての芯材に、炭化ポリオレフィンは油水界面に対する耐性を改良し、油水中で18ヶ月以上反応後でさえ芯材へのプライマー組成物の及びプライマー組成物への RTV シリコーンゴムトップコートの良好な粒度が保たれる。

以下の実施例により本発明をさらに説明する。ここで部及びパーセントは重量基準である。

例1

オイル及び10.6部のメチルイソアミルケトン溶媒中に分散することにより分散させた。得られる口料分散体をケトイミノキシ基を有する36.4部の直口炭化ポリオルガノシロキサン、8.3部の例1に記載の直口炭化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液及び8.2部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエボキシ樹脂、ネオブレンゴム及びウレタンゴム芯材に分布した。これらのサンプルを1.6~4.8時間後に例1の RTV シリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を油水中に浸漬した。プライマー組成物と芯材の間の粒度、及び RTV シリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の粒度は油水中に16ヶ月浸漬後も効いていた。

例2

28.1部の口料及び充填剤(パライト、二段化チタン、ヒュームドシリカ及びブラック炭化物)を0.5部の風回助剤を含む11.5部の液体ヒドロキシル基の有する直口炭化ポリオルガノシロキサン及び11.4部のメチルイソアミルケトン中に分散することにより分散させた。得られる分散体を7.6部の例1に記載の直口炭化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液、30.8部のケトイミノキシ基を有する直口炭化ポリオルガノシロキサン、0.03部のジブチル四塩化ウレート及び10.0部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエボキシ樹脂、アルミニウム、ウレタンゴム、ネオブレンゴム、ポリスチレン/ポリブタジエンプロックコポリマーゴム及びポリスチレン/ポリ(エチレン-ブチレン)プロックコポリマーゴムの芯材に分布した。芯材は例1に記載のよ

直口炭化ポリエチレン(直口合量22%)のキシレン中の44%は直口炭化ポリエチレンのN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランと混合し、73部のキシレンで溶解した。

14部の得られる直口炭化ポリエチレンを61部の直口炭化ポリオルガノシロキサン組成物及び25部のメチルイソアミルケトン溶媒と混合した。直口炭化ポリオルガノシロキサン組成物はケトイミノキシシラン固化剤と用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを含んでいた。

得られるプライマー組成物をキオブレンゴム芯材、及びエボキシ樹脂、ポリウレタン、ビニル樹脂及びアルキド樹脂止めペイントをコートした芯材、及びロジン、炭化ビニルコポリマー及び炭化口をベースとする古い防汚ペイントの粒度を有する芯材に分布した。すべてにおいて、プライマー組成物のコーティングは、RTV組成物の良好な粒度を有するプライマー組成物の粒度約10分位にケトイミノオキシシラン固化剤及び非反応性ポリ(メチルフェニルシロキサン)オイルを含むα, ω-ジヒドロキシポリオルガノシロキサンをベースとする RTV シリコーンゴム防汚組成物でオーバーコートし、そして良好な粒度後24時間後で RTV組成物でオーバーコートしてよい。

オーバーコートされた材料を油水中に浸漬した。プライマー組成物と芯材の間の粒度、及び RTV シリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の粒度は油水中に18ヶ月浸漬後も効いていた。

例3

29.7部の口料及び充填剤(パライト、二段化チタン、ヒュームドシリカ及びブラック炭化物)並びに0.1部のジブチル四塩化ウレート固化剤を6.7部の非反応性メチル直口炭化ポリジメチルシロキサン

うな古い防汚ペイントの粒度を有していた。これらのサンプルを1.6~4.8時間後に例1の RTV シリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を油水中に浸漬した。プライマー組成物と芯材の間の粒度、及び RTV シリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の粒度は油水中に6ヶ月浸漬後も効いていた。

特表平5-505845 (7)

条约篇

室温加硫性シリコーンゴムコーティングの接着を促進するため
基材に塗布されるプライマー組成物は、(A)アミノシラン材料、
(B)塩素化ポリオレフィン及び(C)室温硬化性ポリジオルガノ
シロキサンを含む。アミノシラン材料(A)は1級アミン官能性シ
ラン又は1級アミン官能性シランとエポキシ官能性シランもしくは
 α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンオイルとの反応生成
物である。

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		Information Application No. PCT/GB 91/00054	
Described in International Patent Classification (IPC) or in both International Classification and IPC		IPC	
Int.Cl. 5		C090183/00	
II. PUBLISHED SEARCHES			
International Classification Search*			
Classification System		Classification System	
Int.Cl. 5		C090 ; C09J ; MP1, MP1L, JAPS	
Classification Searched other than International Classification as the Terms that will be Present in the Texts Deemed			
III. DOCUMENTS COMMENCED TO BE IRRELEVANT*			
Country*	Classification or Classification, with indication, where appropriate, of the relevant passage*	Reference to Class No.†	
Y, P	FR, A, 2536956 (EDIONE-ERICKSON) 20 March 1990 see page 8, lines 12 - 19 see page 9, line 20; claim 3	1, 4-7, 9-12, 16-18	
Y	EP, A, 267085 (WACKER) 19 October 1988 see claim 3	1, 4-7, 9-12, 16-18	
A	Derwent, acc no 83-081231 Questel Teleystems (VP) [IL] Derwent Publ. Ltd., London AJP5720045 (8/12 2 February Cable "abstract"	1	
A	EP, A, 260681 (AUSIMONT) 23 March 1988 see claims 1, 4	1	
* Search completed or search discontinued. †			
** denotes entries in the general index of the relevant classification system.		** denotes publications published after the International filing date or priority date and not to consider for novelty or inventiveness for the present or any other application.	
*** denotes publications prefilled or after the International filing date and not to consider for novelty or inventiveness for the present or any other application.		*** denotes publications referred to in the International Search Report or International Preliminary Examination Report as being relevant to the International Search Report or International Preliminary Examination Report.	
**** denotes publications which may show details on priority content or relate to or affect the priority date of the application.		**** denotes publications referred to in the International Search Report or International Preliminary Examination Report as being relevant to the International Search Report or International Preliminary Examination Report.	
***** denotes publications referred to in the International Search Report or International Preliminary Examination Report as being relevant to the International Search Report or International Preliminary Examination Report.		***** denotes publications referred to in the International Search Report or International Preliminary Examination Report as being relevant to the International Search Report or International Preliminary Examination Report.	
IV. CERTIFICATE THAT			
The International Classification of the International Search		Date of Mailing of the International Search Report	
19 JUNE 1991		23.07.91	
International Searching Authority			
European Patent Office			
Place or Institution where the International Search Report was prepared			
LENTZ J.C. <i>CL</i>			

中華福音傳教會

PC1/68 91/00454

SA 45884

This annex has the general **Family** dimension relating to the patient dimension cited in the above-mentioned International search report. The annexes are to be considered in the European Patent Office (EPO) as on the European Patent Office is in the only body for these preliminary works no security given for the purpose of information. 19/05/91

Project document client to supplier report	Publication date	Project family (Priority)	Publication date
FR-A-2636958	30-01-90	FR-A- FR-A-	2637903 2637904 20-04-90 20-04-90
EP-A-287085	19-10-88	DE-A- JP-A- US-A-	3713125 62878978 4833187 01-11-88 16-11-88 23-03-89
EP-A-286661	23-03-89	AU-A- JP-A- US-A-	597106 63125578 6840701 24-03-90 28-05-88 14-03-83

第1頁の続き

②発明者

ウインター, マイケル ジヨン

イギリス国, タイン アンド ウエア, ニューキヤツスルーアポン
ータイン エヌイー2 1ティーエヌ, ジエスモンド, エイケンサ
イド テラス 27, フラット 4